



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90122174.7

(21) Int. Cl. 5: C07C 259/10, A01N 37/28,
C07C 243/38, C07D 295/32,
A01N 43/84, C07C 251/84,
C07C 251/76, A01N 43/40,
C07C 251/86

(22) Anmelddetag: 20.11.90

(30) Priorität: 24.11.89 CH 4210/89

CH-4002 Basel(CH)

(31) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.06.91 Patentblatt 91/23

(22) Erfinder: Riebli, Peter
Bienenheim
CH-6074 Giswil(CH)

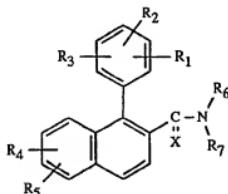
(34) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE
Patentblatt

(24) Vertreter: Zumstein, Fritz, Dr. et al
Zumstein & Klingseisen Patentanwälte
Bräuhausstrasse 4
W-8000 München 2(DE)

(27) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141

(36) Mikrobizide Mittel.

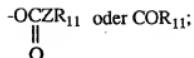
(37) Neue 1-Aryl-2-naphthoësäureamide der Formel



woin bedeuten:

R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, unsubstituiertes oder durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, OR₈, N-(R₉)R₁₀, C(O)OR₉, CON(R₉)R₁₀ oder N(R₉)COR₁₁, oder woin zwei benachbarte Positionen an den aromatischen Ringen durch eine unsubstituierte oder durch Fluor ein- oder mehrfach substituierte Methylendioxy- oder Acetylendioxy-Gruppe überbrückt sind,

R₆ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, das unsubstituiert oder durch C₁-C₆-Alkoxy oder ein-oder mehrfach durch Halogen substituiert ist, oder C₃-C₄-Alkenyl, Propargyl, 3-Halogen-2-propinyl,

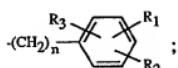


R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₁₁ C₁-C₄-Alkyl;

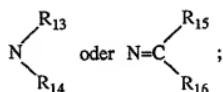
Z Sauerstoff oder NH;

R₆ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein-oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₃-C₇-Alkinyl oder durch Halogen substituiertes C₃-C₇-Alkinyl oder



n 0 oder 1;

R₇ X-R₁₂,



X Sauerstoff oder Schwefel;

R₁₂ die Definitionen von R₅ oder



R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander die Definitionen von R₁₂, oder R₁₃ und R₁₄ gemeinsam eine C₄-C₇-Alkylenkette bilden, welche mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen unsubstituierten oder durch C₁-C₄-Alkyl mono- oder disubstituierten Heterocyclicus bilden kann, wobei eine der Methylengruppen aus dieser Kette durch O, S oder NR₈ ersetzt sein kann;

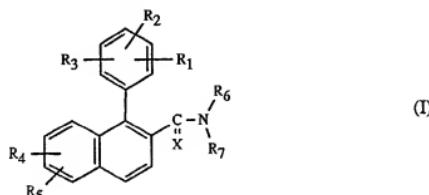
R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander die Definitionen von R₆, oder R₁₅ und R₁₆ gemeinsam eine C₄-C₇-Alkylenkette bilden, wobei diese durch C₁-C₄-Alkyl mono- oder disubstituiert sein kann und/oder eine der Methylengruppe aus dieser Kette durch O, S oder NR₈ ersetzt sein kann; einschliesslich der Säureadditionsalze der Verbindungen der Formel I.

Die neuen Wirkstoffe besitzen pflanzenschützende Eigenschaften und eignen sich insbesondere zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall von phytopathogenen Mikroorganismen wie Fungi, Bakterien und Viren.

MIKROBIZIDE MITTEL

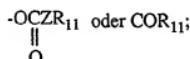
Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte 1-Aryl-2-naphthoësäureamide, deren Herstellung, sowie mikrobizide Mittel, die als Wirkstoff mindestens eine dieser Verbindungen enthalten. Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung der genannten Mittel und die Verwendung der neuen Wirkstoffe und Mittel zur Bekämpfung schädlicher Mikroorganismen, insbesondere pflanzenschädigender Pilze.

- 5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel I



worin bedeuten:

- 20 R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, unsubstituiertes oder durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, OR₉, N(R₉)R₁₀, C(O)OR₉ oder N(R₉)COR₁₁, oder worin zwei benachbarte Positionen an den aromatischen Ringen durch eine unsubstituierte oder durch Fluor ein- oder mehrfach substituierte Methylenoxy- oder Aethylenoxy-Gruppe überbrückt sind,
- 25 R₆ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, das unsubstituiert oder durch C₁-C₆-Alkoxy oder ein-oder mehrfach durch Halogen substituiert ist, oder C₂-C₄-Alkenyl, Propargyl, 3-Halogen-2-propinyl,

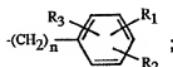


R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

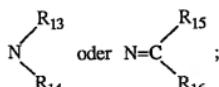
R₁₁ C₁-C₆-Alkyl;

Z Sauerstoff oder NH;

- 35 R₇ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₆-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein-oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₃-C₇-Alkinyl oder durch Halogen substituiertes C₃-C₇-Alkinyl oder



- 45 n 0 oder 1;
R₇ X-R₁₂,



X Sauerstoff oder Schwefel;
R₁₂ die Definitionen von R₉ oder



5

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander die Definitionen von R_{12} , oder R_{13} und R_{14} gemeinsam eine $\text{C}_6\text{-C}_7$ -Alkylenkette bilden, welche mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen unsubstituierten oder durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl mono- oder disubstituierten Heterocycus bilden kann, wobei eine der Methylengruppen aus dieser

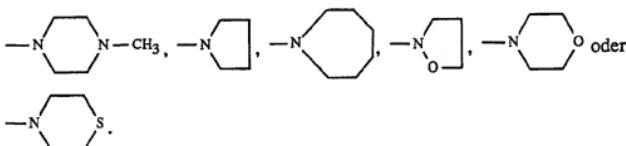
10 Kette durch O, S oder NR_5 ersetzt sein kann;

R_{15} und R_{16} unabhängig voneinander die Definitionen von R_6 , oder R_{15} und R_{16} gemeinsam eine $\text{C}_6\text{-C}_7$ -Alkylenkette bilden, wobei diese durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl mono- oder disubstituiert sein kann und/oder eine der Methylengruppe aus dieser Kette durch O, S oder NR_5 ersetzt sein kann; einschließlich der Säureadditionsalze der Verbindungen der Formel I.

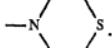
15 Unter dem Begriff Alkyl selbst oder als Bestandteil eines anderen Substituenten sind je nach der Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome beispielsweise folgende Gruppen zu verstehen: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl usw., sowie ihre Isomeren, wie z.B. Isopropyl, Isobutyl, tert-Butyl, Isopentyl usw.. Cycloalkyl kann beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl bedeuten. Haloalkyl steht für einen einfach bis perhalogenierten Alkylsubstituenten, wie z.B. CH_2Cl , CHCl_2 , CCl_3 , CH_2Br , CHBr_2 , CBr_3 , 20 CH_2F , CHF_2 , CF_3 , CCl_2 - CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$, CJ_3 usw. Unter Halogen soll hier und im folgenden Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Fluor oder Chlor verstanden werden.

Von den durch R_{13} und R_{14} gemeinsam mit dem anliegenden Stickstoffatom gebildeten unsubstituierten oder substituierten Heterocyclen sind folgende Reste besonders hervorzuheben:

25



30



35 Die Erfindung betrifft sowohl die freien Verbindungen der Formel I als auch deren Additionssalze mit anorganischen und organischen Säuren.

Erfindungsgemäße Salze sind insbesondere Additionssalze mit unbedenklichen anorganischen oder organischen Säuren, beispielsweise Halogenwasserstoffsäuren, z.B. Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Salpetersäure, oder organischen Säuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure, Propionsäure, Glycolsäure, Thiocyanäsure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Benzolsulfinsäure, p -Toluisulfinsäure, Methansulfinsäure, Salicylsäure, p -Aminosalicylsäure, 2-Phenoxybenzoësäure, 2-Acetoxybenzoësäure oder 1,2-Naphthalin-disulfinsäure.

Die Verbindungen der Formel I sind unter Normalbedingungen stabile Öle, Harze oder überwiegend kristalline Feststoffe, die sich durch äußerst wertvolle mikrobielle Eigenschaften auszeichnen. Sie lassen sich beispielsweise auf dem Agrarsektor oder verwandten Gebieten präventiv und kurativ zur Bekämpfung pflanzenschädigender Mikroorganismen einsetzen. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel I zeichnen sich in weiten Anwendungskonzentrationen durch eine hohe fungizide Aktivität und problemlose Anwendung aus. Es wird keine Schädigung der behandelten Pflanzen beobachtet.

40 Aufgrund ihrer besonderen pflanzenschützenden Eigenschaften lassen sich die Verbindungen der Formel I in folgende Gruppen einteilen:

1. Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, unsubstituiertes oder durch Halogen und/oder $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkoxy ein- oder mehrfach substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl, oder $\text{C}_3\text{-C}_5$ -Cycloalkyl, OR_6 oder $(\text{NR}_5)\text{R}_{10}$; oder worin zwei benachbarte Positionen an den aromatischen Ringen durch eine unsubstituierte oder durch Fluor ein- oder mehrfach substituierte Methylendioxy- oder

Aethylendioxy-Gruppe überbrückt sind;

45 R_6 Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkyl, das unsubstituiert oder durch $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkoxy oder ein-oder mehrfach

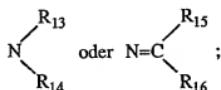
durch Halogen substituiert ist, oder C₃-C₆-Alkenyl, Propargyl oder 3-Halogen-2-propinyl;

R₈ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₆ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein-oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₃-C₇-Alkinyl oder durch Halogen

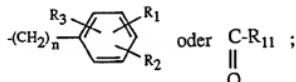
5 substituiertes C₃-C₇-Alkinyl;

R₇ X-R₁₂,



X Sauerstoff oder Schwefel;

15 R₁₂ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein-oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₃-C₇-Alkinyl oder durch Halogen substituiertes C₃-C₇-Alkinyl oder

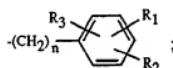


25 R₁₁ C₁-C₄-Alkyl;

n 0 oder 1;

R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander die Definitionen von R₁₂, oder R₁₃ und R₁₄ gemeinsam eine C₄-C₇-Alkenenkette bilden, welche mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen unsubstituierten oder durch C₁-C₄-Alkyl mono- oder disubstituierten Heterocyclozus bilden kann, wobei eine der Methylengruppen aus dieser Kette durch O, S oder NR₉ ersetzt sein kann;

30 R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₃-C₇-Alkinyl oder durch Halogen substituiertes C₃-C₇-Alkinyl oder



40 oder R₁₅ und R₁₆ gemeinsam eine C₄-C₇-Alkenenkette bilden, wobei diese durch C₁-C₄-Alkyl mono- oder disubstituiert sein kann und/oder eine der Methylengruppe aus dieser Kette durch O, S oder NR₉ ersetzt sein kann;

einschliesslich der Säureadditionsalze der Verbindungen der Formel I.

2. Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

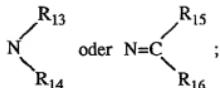
45 R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, unsubstituiertes oder durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, OR₈ oder N(R₉)R₁₀; oder worin zwei benachbarte Positionen an den aromatischen Ringen durch eine unsubstituierte oder durch Fluor ein- oder zweifach substituierte Methylenoxy-Gruppe überbrückt sind,

50 R₈ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, das unsubstituiert oder durch C₁-C₃-Alkoxy oder ein-oder mehrfach durch Halogen substituiert ist, oder C₃-C₆-Alkenyl, Propargyl oder 3-Halogen-2-propinyl;

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

55 R₆ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₂-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein-oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl oder 3-Halogen-2-propinyl;

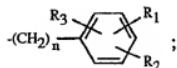
R₇ X-R₁₂,



X Sauerstoff oder Schwefel;

R₁₂ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein-oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₃-C₇-Alkinyl, 3-Halogen-2-propinyl oder

10



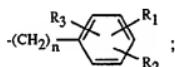
n 0 oder 1;

R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander die Definitionen von R₁₂ oder R₁₃ und R₁₄ gemeinsam eine C₄-C₇-Alkenkette bilden, welche mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen unsubstituierten oder durch C₁-C₄-Alkyl mono- oder disubstituierten Heterocyclicus bilden kann, wobei eine der Methylengruppen aus dieser Kette durch O oder S ersetzt sein kann;

20

R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₃-C₇-Alkinyl, 3-Halogen-2-propinyl oder

25



oder R₁₅ und R₁₆ gemeinsam eine C₄-C₇-Alkenkette bilden, wobei diese durch C₁-C₄-Alkyl mono- oder disubstituiert sein kann und/oder eine der Methylengruppe aus dieser Kette durch O oder S ersetzt sein kann;

35

einschliesslich der Säureadditionsalte der Verbindungen der Formel I.

3. Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, unsubstituiertes oder durch Halogen und/oder C₁-C₃-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, OR₈ oder N(R₉)R₁₀; oder worin zwei benachbarte Positionen an den aromatischen Ringen durch eine unsubstituierte oder durch Fluor ein- oder zweifach substituierte Methylenedioxy-Gruppe überbrückt sind,

40

R₆ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, das unsubstituiert oder durch C₁-C₃-Alkoxy oder ein-oder mehrfach durch Halogen substituiert ist, oder C₃-C₆-Alkenyl, Propargyl oder 3-Halogen-2-propinyl;

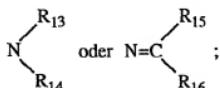
R₈ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

45

R₉ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₂-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein-oder mehrfach substituiertes C₁-C₄-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Alkinyl oder 3-Halogen-2-propinyl;

R₇ X-R₁₂,

50



55

X Sauerstoff oder Schwefel;

R₁₂ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₂-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein-oder mehrfach substituiertes C₁-C₄-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Alkinyl oder 3-Halogen-2-propinyl-

ny;

R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander die Definitionen von R₁₂, oder R₁₃ und R₁₄ gemeinsam eine C₄-C₇-Alkylenkette bilden, welche mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen unsubstituierten oder durch C₁-C₄-Alkyl mono- oder disubstituierten Heterocycus bilden kann, wobei eine der Methylengruppen aus dieser Kette durch O oder S ersetzt sein kann;

R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₂-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₄-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Alkinyl oder 3-Halogen-2-propinyl; oder R₁₅ und R₁₆ gemeinsam eine C₄-C₇-Alkylenkette bilden, wobei diese durch C₁-C₄-Alkyl mono- oder disubstituiert sein kann und/oder eine der Methylengruppen aus dieser Kette durch O oder S ersetzt sein kann;

einschließlich der Säureadditionssalze der Verbindungen der Formel I.

4. Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, unsubstituiertes oder durch Halogen und/oder C₁-C₂-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₃-Alkyl, OR₈, N(R₉)R₁₀ oder worin zwei benachbarte Positionen auf den aromatischen Ringen durch Difluoromethylenoxy überbrückt sind;

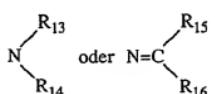
R₈ Wasserstoff oder C₁-C₃ Alkyl, das unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkoxy oder ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert ist;

R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, NO₂ oder C₁-C₃-Alkoxy, oder worin zwei benachbarte Positionen auf den aromatischen Ringen durch eine unsubstituierte oder durch Fluor ein- oder zweifach substituierte Methylenoxy-Gruppe überbrückt sind;

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₆ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₂-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano substituiertes C₁-C₄-Alkyl, oder 2-Allyl, 2-Propinyl oder 3-Jod-2-propinyl;

R₇ X-R₁₂,



X Sauerstoff oder Schwefel;

R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, 2-Allyl oder 2-Propinyl;

R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander die Definitionen von R₁₂, oder R₁₃ und R₁₄ gemeinsam eine C₄-C₇-Alkylenkette bilden, welche mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen unsubstituierten Heterocycus bilden kann, wobei eine der Methylengruppen aus dieser Kette durch O oder S ersetzt sein kann;

R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander die Definitionen von R₁₃ oder R₁₄.

5. Verbindungen der Formel I, worin bedeuten:

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, CF₃, OR₈ oder N(R₉)R₁₀;

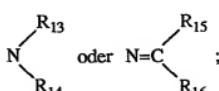
R₈ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder CHF₂;

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl;

R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder Methoxy;

R₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₃-Cyanoalkyl;

R₇ X-R₁₂,



X Sauerstoff oder Schwefel;

R₁₂ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₁₃, R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander die Definitionen von R₁₂, oder R₁₃ und R₁₄ und/oder R₁₅ und R₁₆ gemeinsam eine C₄-C₅-Alkylenkette bilden, wobei einer der Methylengruppen durch O oder S ersetzt sein kann.

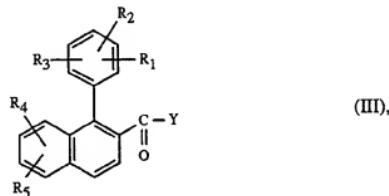
Folgende Verbindungen zeichnen sich durch besonders vorteilhafte pflanzenschützende Eigenschaften aus:

- 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-naphthoësäure-N-methyl-N-methoxy-amid;
- 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-naphthoësäure-N-methyl-N-ethoxy-amid;
- 5 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-naphthoësäure-N-ethyl-N-methoxy-amid;
- 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-naphthoësäure-N-ethyl-N-ethoxy-amid;
- 1,2-Dimethyl-1-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-naphthoyl]hydrazin;
- 1,2,2-Trimethyl-1-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-naphthoyl]hydrazin;
- 1-Methyl-1-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-naphthoyl]hydrazone-isopropan.

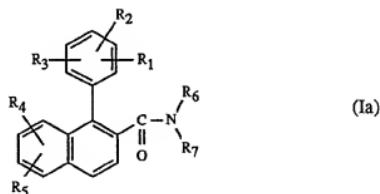
10 Die Verbindungen der Formel I werden wie folgt hergestellt:
A) Umsetzung einer Aminoverbindung der Formel II



20 mit einem Naphthoësäurederivat der Formel III

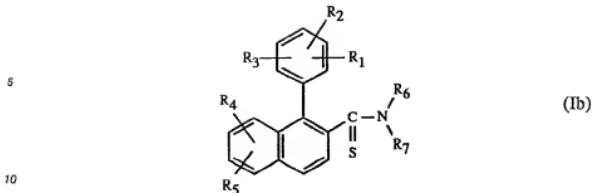


35 worin Y OH, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy bedeutet, zu einer Verbindung der Formel Ia



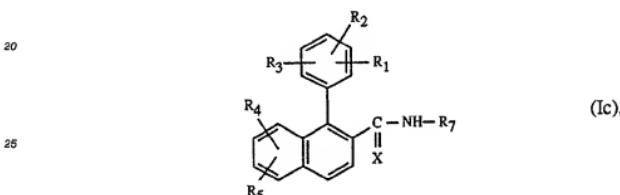
45 worin R₁-R₇ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, bei Temperaturen von -25° bis 150°C, vorzugsweise von -10°C bis zur Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, in Gegenwart eines säureaktivierenden und/oder eines wasserentziehenden Mittels in einem reaktionsinternen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch.

50 B) Umsetzung einer Verbindung der Formel Ia mit Phosphorpentasulfid zu einer Verbindung der Formel Ib



worin R₁-R₇ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, bei Temperaturen von 0° bis 120° C, in inerten Lösungsmitteln, wobei das Phosphorpentasulfid vorteilhaft in Gegenwart von K₂S oder K₂(S_n) eingesetzt werden kann.

15 C) Umsetzung einer Verbindung der Formel Ic

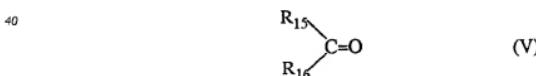


30 worin R₁-R₇ und X die unter Formel I angegebenen Bedeutungen darstellen, mit einer Verbindung der Formel IV

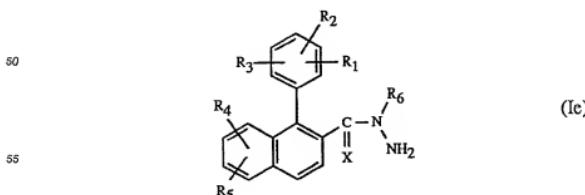
Q-R₆ (IV),

35 worin Q eine nucleophile Abgangsgruppe, wie z.B. Halogen, p-Tosyloxy, Trifluoracetoxy, Benzolsulfonyloxy oder Mesyloxy, darstellt und die Bedeutung von R₆ unter Formel I angegeben ist, bei Temperaturen von 0° bis 220° C, bevorzugt 20° bis 170° C, in reaktionsinternen, vorzugsweise relativ polaren, Lösungsmitteln.

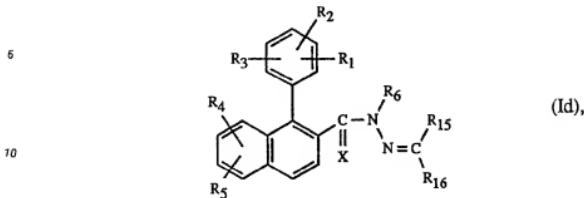
D) Umsetzung eines Ketons der Formel V



45 mit einer Hydrazinverbindung der Formel Ie

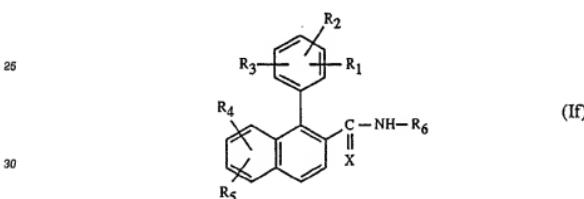


oder einem Salz davon zu einer Verbindung der Formel Id



worin R_1 - R_{15} und X die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, bei Temperaturen von -20° bis 200°C, bevorzugt 20°C bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels, in einem reaktionsinerten Lösungsmittel oder in der Schmelze der Reaktionsteilnehmer, wobei das verwendete Lösungsmittel auch das an der Reaktion beteiligte Keton sein kann, sowie in Gegenwart eines Katalysators, wie z.B. einer geringen Menge einer anorganischen oder organischen Säure oder Base, oder ohne Katalysator.

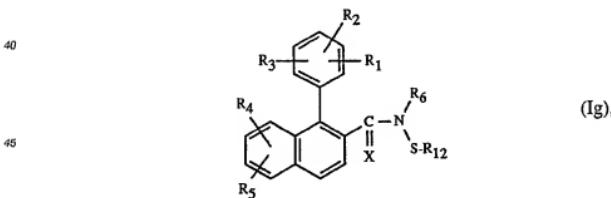
20 E) Umsetzung einer Verbindung der Formel If



mit einer Schwefelverbindung der Formel VI

Hal-S-R₁₂ (VI)

zu einer Verbindung der Formel Ig



worin R_1 - R_{12} und X die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, bei Temperaturen von -30° bis 150°C, vorzugsweise -20° bis 40°C, in reaktionsinerten Lösungsmitteln oder Gemischen davon in Gegenwart eines säurebindenden Mittels.

In dem vorstehend beschriebenen Verfahren gelangen folgende Reaktionshilfsmittel zur Anwendung.

Geeignete reaktionsinerte Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind z.B. aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe,

55 Kohlenwasserstoffe, wie Petroleum, Hexan, Benzol, Toluol oder Xylole; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Chlorform oder Tetrachlorkohlenstoff; Nitrobenzol; Ether und etherartige Verbindungen, wie Diäthylether (Diethylether, Diisopropylether oder *t*-Butylmethylether) sowie Dioxan, Tetrahydrofuran; ferner Ethylacetat oder Methylacetat sowie Gemische derartiger Verbindungen untereinan-

der.

Darüber hinaus sind weitere reaktionsinerte, jedoch relativ polare Lösungsmittel, z.B. N,N-Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Benzonitril und andere zu nennen.

- 5 Als säurebindende Mittel kommen z.B. anorganische Basen, wie Hydroxide, Carbonate und Hydrogen-carbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen sowie die Hydride der Alkalimetalle in Frage, so z.B. NaOH, KOH, LiOH, Mg(OH)₂, K₂CO₃, Na₂CO₃, KHCO₃, NaHCO₃, CaCO₃, MgCO₃, BaCO₃ usw.. Ferner kommen organische Basen in Frage, so z.B. tertiäre Amine, wie Triallylamine (Triethylamin, Diethylmethylamin, Tripropylamin, Dimethylanilin, Methyllethylanilin, usw.), Pyridin und Pyridinbasen, wie 4-Dimethylaminopyri-
din oder 4-Pyrrolydylpyridin usw..

Als säureaktivierende und/oder wasserentziehende Mittel können beispielsweise Chlorameisensäureester wie Chlorameisensäureäthylester, oder Phosphortetoxid, N,N'-Dicyclohexylcarbodimid, N,N'-Carbo-nylidimidazol oder N,N'-Thionyldimidazol Anwendung finden.

Aus der Literatur sind verschiedentlich 1-Aryl-naphthoësäure-Derivate bekannt. So sind Amidderivate als

- 15 pharmakologisch wirksame Substanzen in Ind. J. Pharm. Sci. 1985, 47 (1) 12-15; Chem. Abstr. 103, 25, 205682f (1985) beschrieben. Die europäische Patentanmeldung EP-251315 offenbart Ester- und Amidderi-
vate mit humanmedizinischer Wirksamkeit. Darüber hinaus beschreibt die deutsche Offenlegungsschrift DE-OS 3710717 Arylnaphthoësäureamide mit bioziden, darunter auch fungiziden Eigenschaften. Diese Wirkstoffe konnten jedoch in der Praxis die an sie bei der Bekämpfung von pflanzenschädigenden Pilzen gestellten
20 Forderungen vor allem bei niedrigen Anwendungskonzentrationen nicht in ausreichendem Masse erfüllen.

Es wurde nun überraschend festgestellt, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I ein sehr vorteilhaftes, die praktischen Bedürfnisse gut befriedigendes biozides Wirkungsspektrum gegen schädliche Mikroorganismen, insbesondere gegen phytopathogene Pilze und Bakterien, aufweisen. Sie besitzen sehr vorteilhafte kurative, systemische und insbesondere präventive Eigenschaften und lassen sich 25 zum Schutz von zahlreichen Kulturpflanzen einsetzen. Mit dem Wirkstoff der Formel I können an Pflanzen oder an Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) von unterschiedlichen Nutzkräutern die auftretenden Schädlinge eingedämmt oder vernichtet werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile von phytopathogenen Mikroorganismen verschont bleiben.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind beispielsweise gegen die den folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze wirksam: Ascomycetes z.B. Erysiphe, Sclerotinia, Fusarium, Monilia, Helmintosporium; Basidiomycetes wie z.B. Puccinia, Tilletia, Rhizoctonia; sowie insbesondere die der Klasse der Phycomycetes angehörenden Oomycetes wie Phytophthora, Plasmopara, Peronospora, Pythium. Als Pflanzenschutzmittel können die Verbindungen der Formel I auch gegen wichtige Schadpilze aus der Familie der Fungi imperfecti eingesetzt werden, so z.B. gegen Cercospora, Pyricularia und Botrytis. Ueberdies wirken 35 die Verbindungen systemisch. Darüber hinaus lassen sich Verbindungen der Formel I erfolgreich zum Schutz verderblicher Waren pflanzlicher oder tierischer Herkunft einsetzen. Sie bekämpfen Schimmel pilze wie Penicillium, Aspergillus, Rhizopus, Fusarium, Helmintosporium, Nigrospora und Alternaria sowie Bakterien wie Buttersäurebakterien und Hefen wie Candida. Diese Wirkstoffe zeigen ferner hervorragende Wirkung gegen Boden- und Samen-blättrige Pilze.

40 Die Wirkstoffe der Formel I können ferner auch als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklingen zum Schutz vor Pilzinfektionen sowie gegen im Erdbohren auftretende phytopathogene Pilze eingesetzt werden, wobei sie sich insbesondere als Getreidebeizmittel in der Bekämpfung von Pilzorganismen, wie beispielsweise Fusarium-, Helmintosporium und Tilletia-Arten, auszeichnen.

45 Die Erfindung betrifft somit auch mikrobizide Mittel sowie die Verwendung der Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung phytopathogener Mikroorganismen, insbesondere pflanzenschädigender Pilze bzw. die präventive Verhütung eines Befalls an Pflanzen und an Vorräten pflanzlicher oder tierischer Herkunft.

Als Zielkulturen für den Pflanzenschutz gelten im Rahmen dieser Erfindung beispielsweise folgende

- 50 Pflanzenarten: Getreide: (Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Sorghum und Verwandte); Rüben: (Zucker- und Futterrüben); Kern-, Stein- und Beerenobst: (Äpfel, Birnen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erd-, Him- und Brombeeren); Hülsenfrüchte: (Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Oelkulturen: (Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüsse); Gurkengewächse: (Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergewächse: (Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Citrusfrüchte: (Orangen, Zitronen, Pamplomullen, Mandarinen); Gemüsesorten: (Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlräben, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeer gewächse: (Avocado, Cinnamomum, Kamfer) oder Pflanzen wie Mais, Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Weinreben, Hopfen, Bananen- und Naturkautschukgewächse sowie Zierpflanzen (Compositen).

Wirkstoffe der Formel I werden üblicherweise in Form von Zusammensetzungen verwendet und können gleichzeitig oder nacheinander mit weiteren Wirkstoffen auf die zu behandelnde Fläche oder Pflanze gegeben werden. Diese weiteren Wirkstoffe können sowohl Düngemittel, Spurenelement-Vermittler oder andere das Pflanzenwachstum beeinflussende Präparate sein. Es können aber auch selektive Herbizide, Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Nematizide, Moluskizide oder Gemische mehrerer dieser Präparate sein, zusammen mit gegebenenfalls weiteren in der Formulierungstechnik üblichen Träger stoffen, Tensiden oder anderen applikationsfördernden Zusätzen.

Geignete Träger und Zusätze können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik zweckdienlichen Stoffen, wie z.B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- oder Düngemitteln.

Ein bevorzugtes Verfahren zum Aufbringen eines Wirkstoffes der Formel I bzw. eines (agro)chemischen Mittels, das mindestens einen dieser Wirkstoffe enthält, ist das Aufbringen auf das Blattwerk (Blattapplikation). Anzahl der Applikationen und Aufwandmenge richten sich dabei nach dem Befallsdruck für den entsprechenden Erreger (Pilzsorte). Die Wirkstoffe der Formel I können aber auch über den Erdboden durch das Wurzelwerk in die Pflanze gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanze mit einer flüssigen Zubereitung tränkt oder die Substanzen in fester Form in den Boden einbringt, z.B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Die Verbindungen der Formel I können aber auch auf Samenkörper aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder mit einer flüssigen Zubereitung des Wirkstoffs tränkt oder sie mit einer festen Zubereitung beschichtet. Darüber hinaus sind in besonderen Fällen weitere Applikationsarten möglich, so z.B. die gezielte Behandlung der Pflanzenstiel oder der Knospen.

Die Verbindungen der Formel I werden dabei in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmittel eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pesten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, durch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Bestreichen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt. Günstige Aufwandmengen liegen im allgemeinen bei 50 g bis 5 kg Aktivsubstanz (AS) je ha; bevorzugt 100 g bis 2 kg AS/ha, insbesondere bei 200 g bis 600 g AS/ha.

Die Formulierungen d.h. die den Wirkstoff der Formel I und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Träger stoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂, wie Xylogemische oder substituierte Naphthaline, Phthaläsureester wie Dilbutyl- oder Diocetylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Ether und Ester, wie Ethylenglykolumonomethylether, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxidierende Pflanzenöle oder Sojaöl, oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, lassen sich Calcit, Talcum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit, hochdisperse Kiesel säure oder saugfähige Polymerate verwenden. Als gekörnte, adsorptive Granulaträger kommen Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht-sorptive Träger z.B. Calcit oder Dolomit in Frage. Es können auch zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Weitere in der Formulierungstechnik gebräuchliche Tenside sind dem Fachmann bekannt oder können der einschlägigen Fachliteratur entnommen werden.

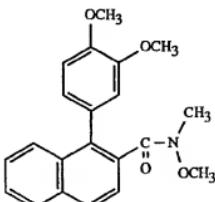
Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 %, insbesondere 0,1 bis 95 % Wirkstoff der Formel I, 99,9 bis 1 %, insbesondere 99,9 bis 5 % eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 %, insbesondere 0,1 bis 25 % eines Tensides.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Derartige (agro)chemische Mittel sind ein Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

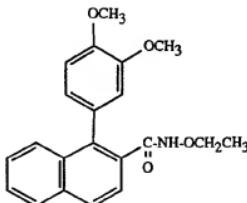
Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung, ohne dieselbe einzuschränken.

1. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung von 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-naphthoësäure-N-methyl-N-methoxy-amid

7,0 g 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-naphthoësäure werden in 30 ml Toluol vorgelegt und mit 2,8 g Thionylchlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wird zum Sieden erhitzt und 2 Std. unter Rückfluss gerührt. Anschliessend wird unter Vakuum das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in 30 ml Dimethylformamid aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird innerst 3/4 Std. bei 0 bis 5 °C zu einer Suspension von 2,2 g N,O-Dimethylhydroxylamin-Hydrochlorid und 4,7 g Triethylamin in 20 ml Dimethylformamid getropft. Anschliessend lässt man die Temperatur des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur ansteigen und röhrt 3 Std. bei dieser Temperatur nach.

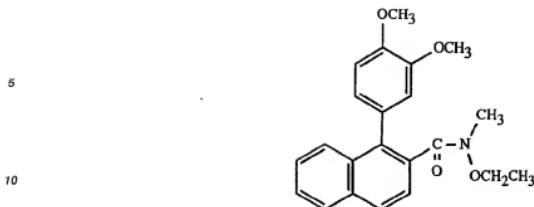
Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf 400 ml Wasser gegeben und 2 mal mit je 150 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, 3 mal mit je 150 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird zur Reinigung mittels Ethylacetat über eine Kieselgelsäule chromatographiert. Die Titelverbindung wird in Form weißer Kristalle erhalten; Smp. 107-108 °C.

Beispiel 2: Herstellung von 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-naphthoësäure-N-ethoxy-amid

45 9,6 g 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-naphthoësäure und 3,7 g Thionylchlorid werden 2,5 Stunden in 40 ml Toluol unter Rückfluss gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst. Diese Lösung wird innerhalb 1,5 Stunden bei 0 bis 5 °C zu einem Gemisch von 3,05 g O-Aethylhydroxylamin-Hydrochlorid und 6,4 g Triethylamin in 25 ml Dimethylformamid getropft. Anschliessend wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, mit ca. 100 ml Essigsäureethylester verdünnt und das Reaktionsgemisch 3 mal mit je 150 ml Wasser gewaschen.

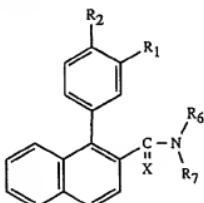
50 Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Der feste Rückstand wird in Diethylether digeriert. Die Titelverbindung wird dabei in Form weißer Kristalle erhalten. Smp.: 172- 173 °C.

Beispiel 3: Herstellung von 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-naphthoësäure-N-methyl-N-ethoxy-amid



5,8 g des im Beispiel 2 hergestellten 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-naphthoësäure-N-ethoxy-amids und 0,7
 15 g Natriumhydrid (55%-ig in Mineralöl) werden 1,5 Stunden bei Raumtemperatur in 110 ml Dimethylformamid gerührt. Anschließend werden innerhalb 10 Minuten 2,6 g Methyljodid zugeropft (die Temperatur steigt dabei von 23 °C auf 27 °C an). Nach beendetem Zugabe wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann das Reaktionsgemisch in 500 ml Wasser gegossen und 3 mal mit je 100 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am 20 Vakuum verdampft. Der feste Rückstand wird zur Reinigung mittels Diethylether über eine Kieselgelsäule chromatographiert. Die Titelverbindung wird in Form weißer Kristalle erhalten. Smp.: 115-116 °C.

Tabelle 1:



40

45

50

55

Nr.	R ₁	R ₂	X	R ₆	R ₇	physikal. Daten
1.1.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	OCH ₃	Smp. 107-108°C
1.2.	OCH ₃	OCH ₃	O	H	OCH ₃	Smp. 157-158°C
1.3.	OCH ₃	H	S	CH ₃	OCH ₃	
1.4.	Cl	OCH ₃	O	CH ₃	OCH ₃	
1.5.	CCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	NH-CH ₃	Smp. 128-130°C
1.6.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	S-CH ₃	
1.7.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₂ CH ₃	S-CH ₃	
1.8.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	Smp. 104-105°C
1.9.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	S-CH ₂ CH ₃	
1.10.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₂ CH ₃	N(CH ₃) ₂	Smp. 159-161°C
1.11.	OCH ₃	H	O	CH ₃	OCH ₃	
1.12.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	NH ₂	
1.13.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	-S-CCl ₂ F	
1.14.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	
1.15.	Cl	OCH ₃	O	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	Smp. 98-100°C

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R ₁	R ₂	X	R ₆	R ₇	physikal. Daten
1.16.	OCH ₃	OCH ₃	S	CH ₃	NH-CH ₃	
1.17.	OCH ₃	OCH ₃	S	CH ₃	SCH ₃	
1.18.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	N(CH ₃)CH ₂ CH ₃	
1.19.	OCH ₃	H	O	CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	
1.20.	OCH ₃	OCH ₃	O		OCH ₃	
1.21.	OCH ₃	Cl	O	CH ₃	SCH ₃	
1.22.	OCH ₃	OCH ₃	O	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	
1.23.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₂ CH=CH ₂	SCH ₃	
1.24.	OCH ₃	OCH ₃	O		SCH ₃	
1.25.	OCH ₃	OCH ₃	O		OCH ₃	
1.26.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₂ CH ₃	N=C(CH ₃) ₂	
1.27.	OCH ₃	Cl	O	CH ₃	OCH ₃	

6
10
15
20
25
30
35
40
45

Nr.	R ₁	R ₂	X	R ₆	R ₇	physikal. Daten
1.28.	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	O	CH ₃	OCH ₃	
1.29.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₂ CH=CH ₂	OCH ₃	
1.30.	OCH ₃	OCH ₃	O	C ₂ H ₅	SCH ₂ CH ₃	
1.31.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	N(CH ₃) ₂	Smp. 168-169°C
1.32.	OCH ₃	OCH ₃	O	C ₂ H ₅	SCl ₂ F	
1.33.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	Smp. 115-116°C
1.34.	OCH ₃	OC ₂ H ₅	O	CH ₃	CH ₃	
1.35.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₂ CH ₃	NH-CH ₂ CH ₃	
1.36.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	
1.37.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	SCH ₂ - 	
1.38.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	-N=C- 	
1.39.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	-S- 	

50

55

Nr.	R ₁	R ₂	X	R ₆	R ₇	physikal. Daten
1.40.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	-OCH ₂ - 	
1.41.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	-N 	
1.42.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	SCF ₃	
1.43.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	-O 	
1.44.	OCH ₃	OCH ₃	S	CH ₃	-N 	
1.45.	OCH ₃	OCH ₃	S	CH ₃	OCH ₃	
1.46.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₂ CH ₃		
1.47.	OCH ₃	OCH ₃	O		OCH ₃	

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Nr.	R ₁	R ₂	X	R ₆	R ₇	physikal. Daten
1.48.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	SCCl ₂ CHCl ₂	
1.49.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	-N=C(CH ₃) ₂	
1.50.	OCH ₃	H	O	CH ₃	SCF ₃	
1.51.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	-N=CHCH ₃	
1.52.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	
1.53.	OCH ₃	OCH ₃	O	—Cyclohexyl	-NH ₂	
1.54.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	N(CH ₃)CH ₂ CH=CH ₂	
1.55.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	—N— Cyclopentyl	
1.56.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH(CH ₃) ₂	OCH ₂ CH ₃	Smp. 116-118°C
1.57.		-OCH ₂ O-	O	CH ₃	OCH ₃	

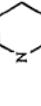
55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Nr.	R ₁	R ₂	X	R ₆	R ₇	physikal. Daten
1.58,	-OCH ₂ O-	0	CH ₃		-N(CH ₃) ₂	
1.59,	-OCF ₂ O-	0	CH ₃		OCH ₃	
1.60,	-OCH ₂ CH ₂ O-	0	CH ₃		OCH ₃	
1.61,	-OCH ₂ O-	0	CH ₃		OCH ₂ CH ₃	
1.62,	-OCH ₂ O-	0	CH ₃		OCH ₃	
1.63,	-OCF ₂ O-	0	CH ₃		OC ₂ H ₅	
1.64,	-OCF ₂ O-	0	CH ₃		-NHCH ₃	
					-N— 	
1.65	OCH ₃	OCCH ₃	0	CH ₃		
1.66,	OCH ₃	H	0	CH ₃	-NH-C ₂ H ₅	
1.67,	OCH ₃	OCCH ₃	0	CH ₃		-N=C ₂ H ₅ 
1.68,	OCH ₃	OCCH ₃	0	CH ₃		-COCH ₃

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Nr.	R ₁	R ₂	X	R ₆	R ₇	physikal. Daten
1.69.	OCH ₃	OCH ₃	O	H		Smp. 192-193°C
1.70.	OCH ₃	OCH ₃	O	H	OCH ₂ CH ₃	Smp. 172-173°C
1.71.	OCH ₃	OCH ₃	O	H	NHCH ₃	
1.72.	OCH ₃	OCH ₃	O	H	N(CH ₃) ₂	Smp. 190-191°C
1.73.	OCH ₃	OCH ₃	O	OCH ₃	CH ₂ -C≡CH	Smp. 131-132°C
1.74.	OCH ₃	OCH ₃	O	OC ₂ H ₅	CH ₂ -C≡CH	Smp. 117-119°C
1.75.	OCH ₃	OCH ₃	O	H	NH ₂	Smp. 190-191°C
1.76.	OCH ₃	OCH ₃	O	H		Smp. 178-179°C
1.77.	OCH ₃	OCH ₃	O	H		Smp. 151-152°C
1.78.	OCH ₃	OCH ₃	O	H	N=C(CH ₃) ₂	Smp. 200-202°C

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Nr.	R ₁	R ₂	X	R ₆	R ₇	physikal. Daten
1.79.	OCH ₃	OCH ₃	O	H	N=C(CH ₃)C ₂ H ₅	Smp. 166-168°C
1.80.	OCH ₃	OCH ₃	O	CH ₃	-N=C' _{CH₃} 	Smp. 213-214°C

Tabelle 2:

5

10

15

20

25

30

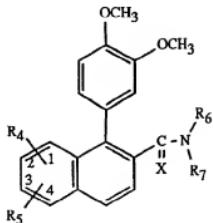
35

40

45

50

55



Nr.	R ₄	R ₅	X	R ₆	R ₇	physikal. Daten
2.1.	1-OCH ₃	H		O	CH ₃	OCH ₃
2.2.	3-Cl	H		O	CH ₃	OCH ₃
2.3.	2-OCH ₃	H		O	CH ₃	OCH ₃
2.4.	3-Cl	H		O	CH ₃	-NH-CH ₃
2.5.	2-OCE ₂ O-3			O	CH ₃	OCH ₃
2.6.	2-OCH ₂ O-3			O	CH ₃	OCH ₃
2.7.	3-OCH ₃	H		O	CH ₃	OCH ₃
2.8.	3-Cl	H		O	C ₂ H ₅	OCH ₃
2.9.	4-OCH ₃	H		O	CH ₃	OCH ₃
2.10.	2-Cl	H		O	CH ₃	OCH ₃
2.11.	3-Cl	H		O	CH ₃	SCH ₃
2.12.	3-Cl	H		S	CH ₃	OCH ₃
2.13.	3-Cl	H		O	CH ₃	-N=C(CH ₃) ₂
2.14.	3-Cl	H		O	CH ₃	OC ₂ H ₅
2.15.	H	H		O	CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nr.	R ₄	R ₅	X	R ₆	R ₇	physikal. Daten
2.16.	H	H	O	CH ₃	OC(CH ₃) ₃	
2.17.	H	H	O	CH ₃	-O- 	
2.18.	H	H	O	CH ₃	-O-CH ₂ - 	

2. Formulierungsbeispiele für Wirkstoffe der Formel I (% = Gewichtsprozent)

5

	2.1. Emulsion-Konzentrate	a)	b)	c)
	Wirkstoff aus den Tabellen 1 und 2	25%	40%	50%
	Ca-Dodecybenzolsulfonat	5%	8%	6%
10	Rizinusöl-polyäthylenlyköläther (36 Mol Aethylenoxid)	5%	-	-
	Tributylphenol-polyäthylenlyköläther (30 Mol Aethylenoxid)	-	12%	4%
	Cyclohexanon	-	15%	20%
	Xylogemisch	65%	25%	20%

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

5		<u>2.2. Lösungen</u>		a)	b)	c)	d)
10	Wirkstoff aus den Tabellen 1 und 2	80%	10%	5%	95%		
	Aethylenglykol-monomethyläther	20%	-	-	-		
	Polyäethylenglykol M G 400	-	70%	-	-		
	N-Methyl-2-pyrrolidon	-	20%	-	-		
	Epoxydiertes Kokosnussöl	-	-	1%	5%		
	Benzin (Siedegrenzen 160-190° C)	-	-	94%	-		
(MG = Molekulargewicht)							

15

Diese Lösungen eignen sich für die Applikation als Mikrodispersionen.

20		<u>2.3. Granulate</u>		a)	b)
25	Wirkstoff aus den Tabellen 1 und 2	5%	10%		
	Kaolin	94%	-		
	Hochdisperse Kieselsäure	1%	-		
	Attapulgit	-	90%		

25

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

30		<u>2.4. Stäubermittel</u>		a)	b)
35	Wirkstoff aus den Tabellen 1 und 2	2%	5%		
	Hochdisperse Kieselsäure	1%	5%		
	Talkum	97%	-		
	Kaolin	-	90%		

40

Durch inniges Vermischen auf Trägerstoffe mit dem Wirkstoff erhält man gebrauchsfertige Stäubermittel.

40		<u>2.5. Spritzpulver</u>		a)	b)	c)
45	Wirkstoff aus den Tabellen 1 und 2	25%	50%	75%		
	Na-Ligninsulfonat	5%	5%	-		
	Na-Laurylsulfat	3%	-	5%		
	Na-Diisobutylaphthalinsulfonat	-	6%	10%		
	Octylphenolpolyäethylenglykoläther (7-8 Mol Aethylenoxid)	-	2%	-		
	Hochdisperse Kieselsäure	5%	10%	10%		
50		Kaolin	62%	27%	-	

50

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

55

3. Biologische Beispiele

Beispiel 3.1: Wirkung geben Plasmopara viticola auf Reben

a) Residual-protective Wirkung

Im 4-5 Blattstadium werden Rebensämlinge mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 6 Tagen bei 95-100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20 °C wird der Pilzbefall beurteilt.

5 b) Residual-kurative Wirkung

Im 4-5 Blattstadium werden Rebensämlinge mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Nach 10 einer Inkubation während 24 Stunden in einer Feuchtkammer bei 95-100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20 °C werden die infizierten Pflanzen getrocknet und mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach dem Antröcknen des Spritzbelages werden die behandelten Pflanzen wieder in die Feuchtkammer gebracht. Die Beurteilung des Pilzbefalls erfolgt 6 Tage nach der Infektion.

15 Verbindungen aus den Tabellen zeigen gegen *Plasmopara viticola* auf Reben eine sehr gute fungizide Wirkung, insbesondere die Wirkstoffe Nr. 1.1, 1.5, 1.6, 1.15, 1.33, 1.44, 1.65 und 2.2 bewirken eine vollständige Unterdrückung des Pilzbefalls (Restbefall 0 bis 5 %). Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen weisen dagegen einen *Plasmopara*-Befall von 100 % auf.

20 c) Beispiel 3.2: Wirkung geben Phytophthora auf Tomatenpflanzen

a) Residual-protective Wirkung

Tomatenpflanzen werden nach 3-wöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden werden die behandelten Pflanzen 25 mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Die Beurteilung des Pilzbefalls erfolgt nach einer Inkubation der infizierten Pflanzen während 5 Tagen bei 90-100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20 °C.

b) Systemische Wirkung

30 Zu Tomatenpflanzen wird nach dreiwöchiger Anzucht eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe (0,002 % Aktivsubstanz bezogen auf das Erdvolumen) gegeben. Es wird dabei darauf geachtet, dass die Spritzbrühe nicht mit den oberirdischen Pflanzenteilen in Berührung kommt. Nach 48 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Die Beurteilung des Pilzbefalls erfolgt nach einer Inkubation der infizierten Pflanzen während 5 Tagen bei 90-100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20 °C.

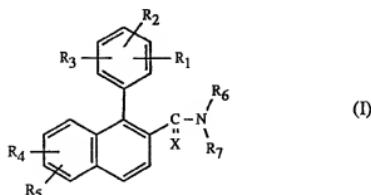
35 Verbindungen aus den Tabellen zeigen eine nachhaltige Wirkung (weniger als 20 % Pilzbefall). Mit den Verbindungen Nr. 1.1, 1.5, 1.6, 1.15, 1.33, 1.44, 1.65 und 2.2 wird ein Befall praktisch vollständig verhindert (0 bis 5 % Befall). Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen weisen dagegen einen Phytophthora-Befall von 100 % auf.

40

Ansprüche

1. Verbindungen der Formel I

45



worin bedeuten:

R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, unsubstituiertes oder durch Halogen und/oder C₁-C₅-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, OR₈ oder N(R₉)R₁₀; C(O)OR₈; CON(R₈)COR₁₁, oder worin zwei benachbarte Positionen an den aromatischen Ringen durch eine unsubstituierte oder durch Fluor ein- oder mehrfach substituierte

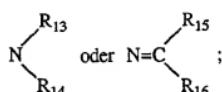
- 5 Methylendioxy- oder Aethylendioxy-Gruppe überbrückt sind,
 R₆ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, das unsubstituiert oder durch C₁-C₅-Alkoxy oder ein-oder mehrfach durch Halogen substituiert ist, oder C₃-C₆-Alkenyl, Propargyl, 3-Halogen-2-propinyl,



R₆ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;
 15 R₁₁ C₁-C₄-Alkyl;
 Z Sauerstoff oder NH;
 R₆ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein-oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₃-C₇-Alkynyl oder durch Halogen substituiertes C₃-C₇-Alkynyl oder



25 n 0 oder 1;
 R₇ X-R₁₂,



35 X Sauerstoff oder Schwefel;
 R₁₂ die Definitionen von R₆ oder



45 R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander die Definitionen von R₁₂, oder R₁₃ und R₁₄ gemeinsam eine C₄-C₇-Alkenenkette bilden, welche mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen unsubstituierten oder durch C₁-C₄-Alkyl mono- oder disubstituierten Heterocyclicus bilden kann, wobei eine der Methylengruppen aus dieser Kette durch O, S oder NR₉ ersetzt sein kann;

50 R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander die Definitionen von R₆, oder R₁₅ und R₁₆ gemeinsam eine C₄-C₇-Alkenenkette bilden, wobei diese durch C₁-C₄ Alkyl mono- oder disubstituiert sein kann und/oder eine der Methylengruppe aus dieser Kette durch O, S oder NR₉ ersetzt sein kann; einschließlich der Säureadditionsalze der Verbindungen der Formel I.

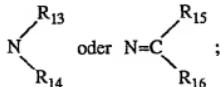
2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, worin bedeuten:
 R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, unsubstituiertes oder durch Halogen und/oder C₁-C₅-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, OR₈ oder N(R₉)R₁₀; oder worin zwei benachbarte Positionen an den aromatischen Ringen durch eine unsubstituierte oder durch Fluor ein- oder mehrfach substituierte Methylendioxy- oder Aethylendioxy-Gruppe überbrückt sind;

R₈ Wasserstoff oder C₁-C₆ Alkyl, das unsubstituiert oder durch C₁-C₃-Alkoxy oder ein-oder mehrfach durch Halogen substituiert ist, oder C₃-C₄-Alkenyl, 2-Propinyl oder 3-Halogen-2-propinyl;

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₆ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein-oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₃-C₇-Alkinyl oder durch Halogen substituiertes C₃-C₇-Alkinyl; R₇ X-R₁₂,

10

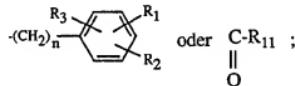


X Sauerstoff oder Schwefel;

15

R₁₂ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein-oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₃-C₇-Alkinyl oder durch Halogen substituiertes C₃-C₇-Alkinyl oder

20



25 R₁₁ C₁-C₄-Alkyl;

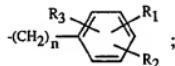
n 0 oder 1;

R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander die Definitionen von R₁₂, oder R₁₃ und R₁₄ gemeinsam eine C₄-C₇-Alkenenkette bilden, welche mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen unsubstituierten oder durch C₁-C₄-Alkyl mono- oder disubstituierten Heterocyclicus bilden kann, wobei eine der Methylengruppen aus dieser Kette durch O, S oder NR₃ ersetzt sein kann;

30

R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₃-C₇-Alkinyl oder durch Halogen substituiertes C₃-C₇-Alkinyl oder

35



40

oder R₁₅ und R₁₆ gemeinsam eine C₄-C₇-Alkenenkette bilden, wobei diese durch C₁-C₄ Alkyl mono- oder disubstituiert sein kann und/oder eine der Methylengruppe aus dieser Kette durch O, S oder NR₃ ersetzt sein kann; einschließlich der Säureadditionsalze der Verbindungen der Formel I.

3. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, wobei bedeuten:

45

R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, unsubstituiertes oder durch Halogen und/oder C₁-C₃-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, OR₃ oder N(R₃)R₁₀; oder wobei zwei benachbarte Positionen an den aromatischen Ringen durch eine unsubstituierte oder durch Fluor ein- oder zweifach substituierte Methylenedioxy-Gruppe überbrückt sind,

R₆ Wasserstoff oder C₁-C₆ Alkyl, das unsubstituiert oder durch C₁-C₃-Alkoxy oder ein-oder mehrfach durch Halogen substituiert ist, oder C₃-C₄-Alkenyl, Propargyl oder 3-Halogen-2-propinyl;

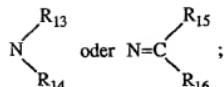
50

R₇ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₈ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₂-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein-oder mehrfach substituiertes C₁-C₄-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Alkinyl oder 3-Halogen-2-propinyl;

R₇ X-R₁₂.

55



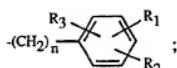
5

30

X Sauerstoff oder Schwefel:

R₁₂ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₂-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₇-Alkenyl, C₃-C₇-Alkinyl, 3-Halogen-2-propinyl oder

16



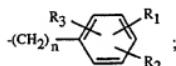
80

• Order 1

R₁a und R₁₄ unabhängig voneinander die Definitionen von R₁₂, oder R₁₃ und R₁₄ gemeinsam eine C₆-C₇-Alkylkettenkette bilden, welche mit dem sie verbindenden Stöckstoffatom einen unsubstituierten oder durch C₁-C₃-Alkyl mono- oder disubstituierten Heterocycloxy bilden kann, wobei eine der Methylengruppen aus dieser

25 Kette durch O oder S ersetzt sein kann:

Kette durch O oder S versezt sein kann,
 R_1 und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C_1-C_6 -Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein- oder mehrfach substituiertes C_1-C_6 -Alkyl, oder C_3-C_6 -Cycloalkyl, C_3-C_7 -Alkenyl, C_3-C_8 -Alkynyl, 3-Halogen-2-propenyl oder
 C_3-C_8 -Alkyl-2-propenyl oder



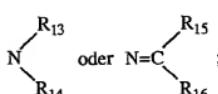
oder R₁₅ und R₁₆ gemeinsam eine C₆-C₇-Alkylketten bilden, wobei diese durch C₁-C₄-Alkyl mono- oder dissubstituiert sein kann und/oder eine der Methylengruppe aus dieser Kette durch O oder S ersetzt sein kann;

einschließlich der Säureadditionsalze der Verbindungen der Formel I.

4. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin bedeuten:
 R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, unsubstituiertes oder durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₆-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, OR₆ oder N(R₇)R₈; oder worin zwei benachbarte Positionen an den aromatischen Ringen durch eine

unsubstituierte oder durch Fluor ein- oder zweifach substituierte Methylenoxy-Gruppe überbrückt sind, R₈ Wasserstoff oder C₁-C₆Alkyl, das unsubstituiert oder durch C₁-C₃-Alkoxy oder ein- oder mehrfach durch

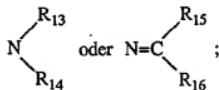
⁴⁵ Halogen substituiert ist, oder $C_3\text{-}C_4\text{-Alkenyl}$, Propargyl oder 3-Halogen-2-propinyl; R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; R₃ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₂-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₄-Alkyl, oder C₃-C₅-Cycloalkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Alkinyl oder 3-Halogen-2-propinyl;



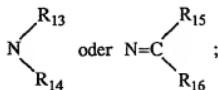
55

X Sauerstoff oder Schwefel:

- R₁₂ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₂-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein-oder mehrfach substituiertes C₁-C₄-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Alkinyl oder 3-Halogen-2-propinyl;
- R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander die Definitionen von R₁₂, oder R₁₃ und R₁₄ gemeinsam eine C₄-C₇-Alkylenkette bilden, welche mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen unsubstituierten oder durch C₁-C₅-Alkyl mono- oder disubstituierten Heterocyclus bilden kann, wobei eine der Methylengruppen aus dieser Kette durch O oder S ersetzt sein kann;
- R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₂-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₄-Alkyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Alkinyl oder 3-Halogen-2-propinyl; oder R₁₅ und R₁₆ gemeinsam eine C₄-C₇-Alkylenkette bilden, wobei diese durch C₁-C₄-Alkyl mono- oder disubstituiert sein kann und/oder eine der Methylengruppe aus dieser Kette durch O oder S ersetzt sein kann;
- einschließlich der Säureadditionssalze der Verbindungen der Formel I.
5. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, worin bedeuten:
- R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, unsubstituiertes oder durch Halogen und/oder C₁-C₂-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiertes C₁-C₃-Alkyl, oder OR₈, N(R₉)R₁₀ oder worin zwei benachbarte Positionen an den aromatischen Ringen durch Difluoromethoxy überbrückt sind;
- R₄ Wasserstoff oder C₁-C₃ Alkyl, das unsubstituiert oder durch C₁-C₃-Alkoxy oder ein-oder mehrfach durch Halogen substituiert ist;
- R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, NO₂ oder C₁-C₃-Alkoxy, oder worin zwei benachbarte Positionen an den aromatischen Ringen durch eine unsubstituierte oder durch Fluor ein- oder zweifach substituierte Methylenoxy-Gruppe überbrückt sind;
- R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
- R₅ Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₁-C₂-Alkoxy, Halogen und/oder Cyano substituiertes C₁-C₄-Alkyl, oder 2-Allyl, 2-Propinyl oder 3-Jod-2-propinyl;
- 25 R₇ X-R₁₂,



- X Sauerstoff oder Schwefel;
- R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, 2-Allyl oder 2-Propinyl;
- 35 R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander die Definitionen von R₁₂, oder R₁₃ und R₁₄ gemeinsam eine C₄-C₇-Alkylenkette bilden, welche mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen unsubstituierten Heterocyclus bilden kann, wobei eine der Methylengruppen aus dieser Kette durch O oder S ersetzt sein kann;
- R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander die Definitionen von R₁₃ oder R₁₄.
6. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, worin bedeuten:
- 40 R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, CF₃, OR₈ oder N(R₉)R₁₀;
- R₈ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder CHF₂;
- R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl;
- R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder Methoxy;
- R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₃-Cyanoalkyl;
- 45 R₇ X-R₁₂,



- X Sauerstoff oder Schwefel;
- R₁₂ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
- 55 R₁₃, R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander die Definitionen von R₁₂, oder R₁₃ und R₁₄ und/oder R₁₅ und R₁₆ gemeinsam eine C₄-C₅-Alkylenkette bilden, wobei eine der Methylengruppe durch O oder S ersetzt sein kann.
7. 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-naphthoesäure-N-methyl-N-methoxy-amid;

1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-naphthoësäure-N-methyl-N-ethoxy-amid;

1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-naphthoësäure-N-ethyl-N-methoxy-amid;

1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-naphthoësäure-N-ethyl-N-ethoxy-amid;

1,2-Dimethyl-1-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-naphthoyl]-hydrazin;

5 1,2,2-Trimethyl-1-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-naphthoyl]-hydrazin;

1-Methyl-1-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-naphthoyl]-hydrazono-isopropan.

8. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I in Anspruch 1, gekennzeichnet durch

A) Umsetzung einer Aminoverbindung der Formel II

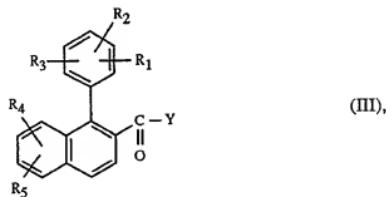
10



15

mit einem Naphthoësäurederivat der Formel III

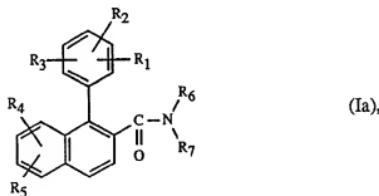
20



25

30 worin Y OH, Halogen oder C1-C4-Alkoxy bedeutet, zu einer Verbindung der Formel Ia

35



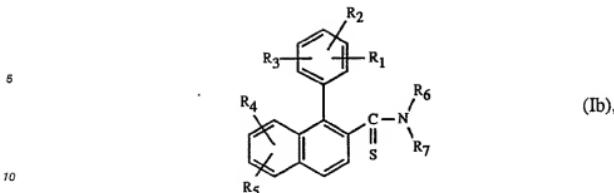
40

45 worin R1-R7 die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, bei Temperaturen von -25° bis 150° C, vorzugsweise von -10° C bis zur Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, in Gegenwart eines säureaktivierenden und/oder eines wasserentziehenden Mittels in einem reaktionsinternen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch;

B) Umsetzung einer Verbindung der Formel Ia mit Phosphorpentasulfid zu einer Verbindung der Formel Ib

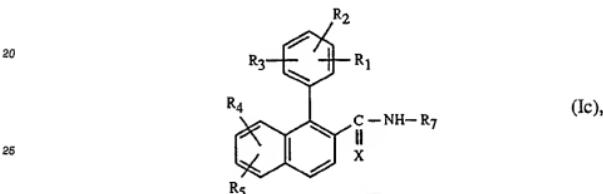
50

55



worin R₁-R₇ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, bei Temperaturen von 0° bis
15 120° C, in inerten Lösungsmitteln;

C) Umsetzung einer Verbindung der Formel Ic

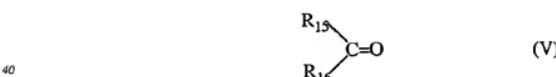


30 worin R₁-R₇ und X die unter Formel I angegebenen Bedeutungen darstellen, mit einer Verbindung der Formel IV

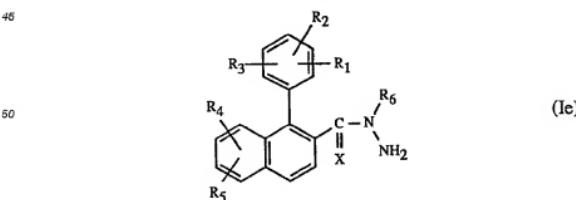
Q-R₆ (IV),

worin Q eine nucleophile Abgangsgruppe darstellt und die Bedeutung von R₆ unter Formel I angegeben ist, bei Temperaturen von 0° bis 220° C in reaktionsinternen Lösungsmitteln;

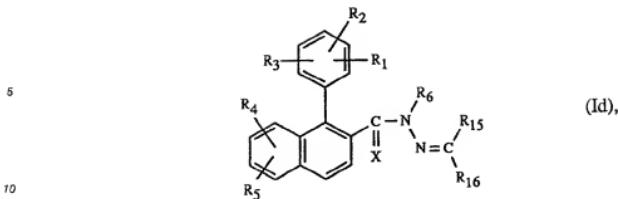
35 D) Umsetzung eines Ketons der Formel V



mit einer Hydrazinverbindung der Formel Ie

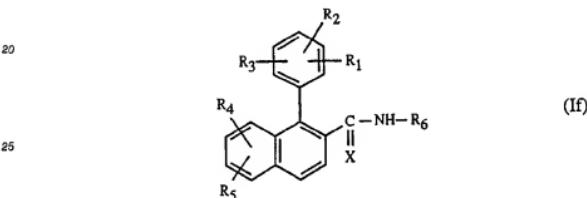


oder einem Salz davon zu einer Verbindung der Formel Id

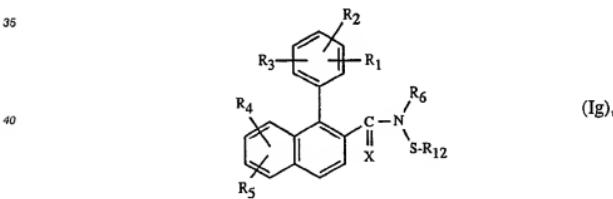


worin R_1 - R_{16} und X die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, bei Temperaturen von -20 ° bis 200 ° C in einem reaktionsinternen Lösungsmittel oder in der Schmelze der Reaktionsteilnehmer sowie 15 in Gegenwart eines Katalysators oder ohne Katalysator;

E) Umsetzung einer Verbindung der Formel If



30 mit einer sSchwefelverbindung der Formel VI
 Hal-S-R_{12} (VI)
zu einer Verbindung der Formel Ig



worin R_1 - R_{12} und X die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, bei Temperaturen von -30 ° bis 150 ° C in reaktionsinternen Lösungsmitteln oder Gemischen davon in Gegenwart eines säurebindenden Mittels.

50 9. Mittel zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass es neben üblichen Träger- und Hilfsstoffen als aktive Komponente mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1 enthält.

10. Mittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung gemäß den Ansprüchen 2 bis 6 enthält.

55 11. Mittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 7 enthält.

12. Verfahren zur Herstellung eines agrochemischen Mittels von Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine gemäß Anspruch 1 definierte Verbindung mit geeigneten festen oder flüssigen Träger- und Hilfsstoffen innig vermischt.

13. Verwendung von Verbindungen gemäss Anspruch 1 zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall durch phytopathogene Mikroorganismen.
14. Verwendung von Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 2 bis 7 zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall durch phytopathogene Mikroorganismen.
- 5 15. Verfahren zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall durch phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung gemäss Anspruch 1 auf die Pflanze oder deren Standort appliziert.
16. Verfahren zum Schutz von Pflanzen gegen den Befall durch phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 2 bis 7 auf die Pflanze oder deren Standort appliziert.
- 10 17. Verfahren gemäss den Ansprüchen 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den phytopathogenen Mikroorganismen um Pilzorganismen handelt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55